УДК 666.7.537

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДО-ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Ю.М. Анненков, А.В. Кабышев, А.С. Ивашутенко, И.В. Власов

Томский политехнический университет
E-mail: Annenkov_tpu@mail.ru

Выполнен комплекс работ по изучению электрических свойств корундо-циркониевой керамики в широком интервале температур. Для данной керамики с преобладанием диоксида циркония обнаружен новый эффект, заключающийся в высокотемпературном максимуме диэлектрической проницаемости со значениями в несколько миллионов. Предложено вероятное объяснение этого эффекта.

Введение

Техника сегодняшнего дня требует создания нового поколения электроизоляционных материалов, работающих в экстремальных условиях. Наиболее перспективными в этом плане следует считать керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2-Y_2O_3) и оксида алюминия (Al_2O_3), структура и механические свойства которых изучены весьма подробно [1–3]. Однако, тройная система (ZrO_2-Y_2O_3)-Al_2O_3, имеющая название корундо-циркониевая керамика (КЦК), практически не исследована.

Керамика из стабилизированного диоксида циркония, в силу уникального свойства сопротивляться распространению трещин за счет полиморфных превращений, относится к разряду инструментальных или конструкционных материалов, в которых функционально главными являются механические свойства [2].

Другой особенностью корундо-циркониевой керамики с преобладанием диоксида циркония является её высокая анионная проводимость при температурах выше 1000 K, что позволяет отнести этот вид материала к высокотемпературным суперионным проводникам, имеющим большое применение в энергетике. В частности, твердый раствор ZrO_2-Y_2O_3 уже давно используется в качестве электролита при создании топливных элементов [4]. Поэтому исследование диэлектрических характеристик КЦК представляет собой важную проблему, как в научном, так и в практическом плане.

В связи со сказанным, целью работы является изучение в широком температурном интервале электрических свойств керамики на основе тройных оксидных систем (ZrO_2-Y_2O_3)-Al_2O_3.

Экспериментальные результаты

Нами выполнены исследования электропроводности (γ) и относительной диэлектрической проницаемости (ε) на частотах 1 кГц и 1 МГц в интервале температур 300...1700 K для КЦК различного состава: 100 %[1] (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3); 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3; 50 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 50 % Al_2O_3; 20 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 80 % Al_2O_3; 100 % Al_2O_3. В данной статье представлены результаты измерений только для двух составов КЦК: 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 и 100 % Al_2O_3. Результаты исследований остальных составов анализируются на качественном уровне.

Измерения указанных характеристик проводились при давлении ~100 Па на установке, описанной в [5]. Регистрация электрофизических параметров керамики осуществлялась мостами Е7-8 и Е7-12, прошедшими метрологическую аттестацию.

Кроме того, изучены вольтамперные характеристики (ВАХ) для корундо-циркониевой керамики состава 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 и для корунда.

На рис. 1 представлены результаты указанных измерений для КЦК состава 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 и для корундовой керамики.

Из рис. 1, *а*, следует, что в температурном ходе при частоте 1 кГц диэлектрическая проницаемость проходит через максимум в области 1250 K (кривая 1). При этом, ε_{max}=2,2·10^6. Этот результат и представляет научную новизну данной работы, поскольку столь высокие значения диэлектрической проницаемости даже для сегнетоэлектриков нам не известны. Увеличение частоты приводит к смещению максимума ε в область низких температур и

[1] Здесь и далее по тексту концентрация приведена в мас. %

его уменьшению. Так при частоте, равной 1 МГц, максимум ε наблюдается при 800 K (кривая 2), а его величина равняется 350. Описанный эффект влияния частоты на диэлектрическую проницаемость противоречит закономерностям диэлектрической релаксации, которым подчиняются известные сегнетоэлектрики [6].

В температурной зависимости электропроводности имеет место перегиб, положение которого совпадает с максимумом диэлектрической проницаемости (кривая 3, рис. 1, *б*). Закономерности, качественно идентичные представленной на рис. 1, *б*, кривая 3, наблюдаются и для керамики, имеющей следующие составы: 50 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 50 % Al_2O_3; 100 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3), на рисунке не показаны.

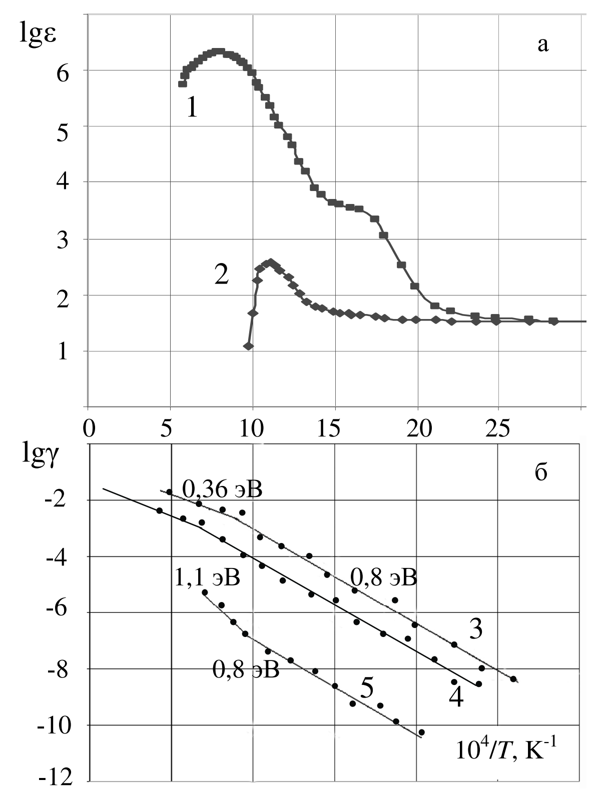


Рис. 1. *Температурные зависимости а) диэлектрической проницаемости ε (кривые 1, 2) и б) проводимости γ (кривые 3–5) для оксидной керамики. Кривые 1–4 для состава 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3; кривая 5 для 100 % Al_2O_3; 1, 3, 5 при f=1 кГц; 2, 4 при f=1 МГц*

Как видно из рис. 1, *б*, электропроводность корундовой керамики (кривая 5) на 4–5 порядка меньше электропроводности циркониевой керамики (кривая 3). Температурный ход электропроводности корундовой керамики в координатах $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается двумя линейными участками: низкотемпературным с энергией активации 0,8 эВ (температура ниже 1000 K) и высокотемпературным с энергией активации 1,1 эВ (температура выше 1000 K). Для КЦК с преобладанием диоксида циркония температурная зависимость электропроводности имеет аналогичный характер, с той разницей, что высокотемпературный участок имеет энергию активации 0,5 эВ.

Перечисленные факты позволяют высказать гипотезу, что в корундо-циркониевой керамике с преобладанием фазы диоксида циркония при высоких температурах развиваются поляризационные явления типа сегнетоэлектрического эффекта.

Для проверки данного предположения нами измерены вольтамперные характеристики образцов 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 и Al_2O_3 с графитовыми контактами, рис. 2.

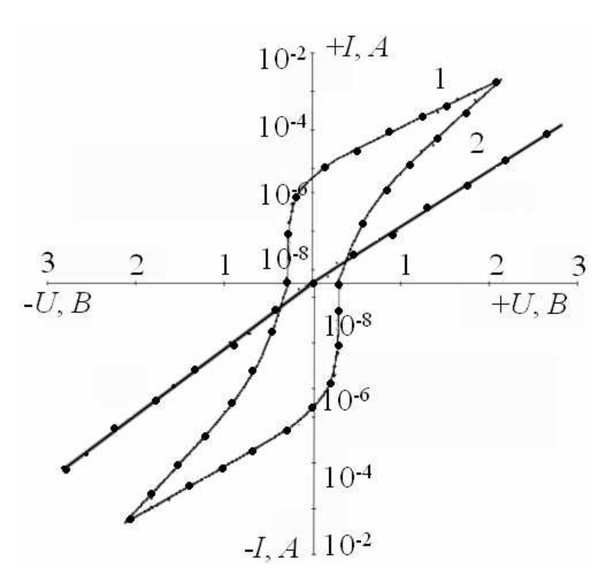


Рис. 2. *Вольтамперные характеристики оксидной керамики: 1) 80 % (ZrO_2 – 3 % Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 при 500 K; 2) 100 % Al_2O_3 при 300 K*

Полученные данные подтверждают сделанное предположение. Действительно, при высоких температурах для КЦК с преобладанием диоксида циркония (рис. 2, кривая 1) четко проявляется диэлектрическая нелинейность, характерная для сегнетоэлектриков. Важно отметить, что корундовая керамика имеет линейную ВАХ (рис. 2, кривая 2).

Отметим еще один важный экспериментальный факт: после нагрева до 1700 K образцы КЦК с преобладанием диоксида циркония приобретают окраску серого цвета.

Обсуждение результатов

Рассмотрим влияние процесса поляризации на ВАХ диэлектрика. При приложении к диэлектрику постоянного напряжения, на его поверхностях возникают поляризационные заряды, что приводит к возникновению ЭДС поляризации [6]

$$U_{\text{пол}} = \frac{\sigma d}{\varepsilon_0 \varepsilon},$$

где σ – плотность поляризационного поверхностного заряда диэлектрика, d – толщина образца, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Таким образом, для тока J, текущего через диэлектрик при постоянном напряжении, имеем следующее соотношение:

$$J = \frac{U - U_{пол}}{R} = \frac{U - \dfrac{\sigma d}{\varepsilon_0 \varepsilon}}{R},$$

где R – сопротивление диэлектрика.

В процессе установления поляризации $U_{пол}$ увеличивается, что обуславливает спадание тока (абсорбционный ток).

На основании изложенного, обсудим ВАХ керамических материалов. В обычном диэлектрике ток линейно растет с ростом напряженности поля, т.е. для линейного диэлектрика выполняется закон Ома. Такая ситуация складывается при $U >> U_{пол}$. При $U \sim U_{пол}$ и при больших значениях электрического поля наблюдается отклонение от закона Ома. Такие диэлектрики является нелинейными. К ним относится большая группа сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. Главным признаком нелинейности является наличие петли гистерезиса на ВАХ.

С этих позиций нами исследованы ВАХ корундо-циркониевой керамики различного состава. При малых значениях U ток растет в соответствии с законом Ома. При больших напряжениях на образце наблюдается некоторое насыщение тока. При уменьшении положительных значений напряжения ток уменьшается медленнее, чем его рост на стадии увеличения U. При E=0 имеем остаточный ток (J_0). Это эквивалентно наличию остаточной поляризации в сегнетоэлектриках. Чтобы уменьшить ток до нуля, необходимо приложить напряжение противоположного направления и равное ЭДС поляризации (данная величина аналогична коэрцитивной силе). При смене полярности напряжения наблюдаются идентичные зависимости. Для образцов КЦК различного состава ВАХ качественно похожи на петли гистерезиса в сегнетоэлектриках.

Следовательно, квазисегнетоэлектрический эффект характерен для КЦК с преобладанием фазы диоксида циркония. Именно для этих составов КЦК при высоких температурах (~1000 К) и частоте 1 кГц регистрируются сверхбольшие значения относительной диэлектрической проницаемости (~2000000).

Кроме того, наблюдается другая особенность диэлектрической аномалии – при изменении частоты электрического поля от 1 кГц до 1 МГц имеет место смещение максимума ε почти на 400 К в область низких температур и его уменьшение. Такое поведение температурной зависимости ε не согласуется с данными, характерными для классических сегнетоэлектриков.

На температурной зависимости электропроводности КЦК при частоте 1 кГц наблюдается максимум, соответствующий температуре 1000 К. При частоте 1 МГц этот максимум смещается в область температур ~1250 К. Указанные результаты соответствуют теории релаксационной поляризации.

Вероятно, при измерениях электрических свойств циркониевой керамики мы столкнулись с неизвестным ранее явлением, которое проявляется в сверхбольших значениях диэлектрической проницаемости при высоких температурах. Данный эффект принципиально может быть объяснен с позиций гипотез сегнетоэлектрического эффекта и интенсивной структурной поляризации при высоких температурах.

Дадим анализ этих гипотез.

1) Сегнетоэлектрический эффект.

Сегнетоэлектрики характеризуются следующими свойствами [7]:

- высокое и сверхвысокое значение ε;
- резкая зависимость ε от температуры, с аномально большим (одним или несколькими) максимумом при температуре Кюри;
- наличие диэлектрического гистерезиса;
- с ростом частоты область диэлектрической релаксации смещается к высоким температурам.

Обнаруженный нами эффект для КЦК явно противоречит только последнему пункту.

2) Интенсивная структурная поляризация при высоких температурах [6, 7].

Стабилизированный диоксид циркония при высоких температурах относится к разряду твердых электролитов, т.е. обладает очень высокой ионной проводимостью [8]. Это происходит в силу следующих причин. При стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y_2O_3) образуется твердый раствор (ZrO_2-Y_2O_3), при этом для соблюдения принципа локальной электронейтральности, концентрация анионных вакансий сильно возрастает и при высоких температурах обеспечивает большой анионный ток.

Далее следует учесть структуру керамики. Как известно, структурной единицей любой керамики является зерно, а это значит, что для движения носителей заряда имеется много преград в виде межзеренных границ. На этих границах накапливаются носители заряда (в данном случае – анионные вакансии), которые формируют большой объемный заряд в толще диэлектрика. В переменном поле этот заряд релаксирует, обеспечивая увеличение диэлектрической проницаемости. Рост температуры вызывает экспоненциальное увеличение ионного тока и, как следствие, интенсифицирует поляризационные процессы, а, значит, это вызывает сильный рост диэлектрической проницаемости, что и наблюдается на опыте. Уменьшение диэлектрической проницаемости при высоких температурах может быть связано с преодолением носителями заряда потенциального барьера межзеренных границ.

Описанный механизм поляризации должен относиться к релаксационным процессам и приводить к смещению области релаксации с ростом частоты к высоким температурам. Однако экспериментально наблюдается обратная закономерность. Этот факт противоречит предлагаемому объяснению.

Поляризационная гипотеза может быть дополнена положениями, основанными на эффекте электролитического окрашивания КЦК при высоких температурах [9].

При высоких температурах в вакууме в корундо-циркониевой керамике с преобладанием фазы диоксида циркония развиваются два класса процессов в приповерхностных областях образцов:

1. Нарушение стехиометрического состава соединения за счет удаления кислорода, что приводит к росту концентрации анионных вакансий.
2. Инжекция электронов в образцы керамики из электродов, применяемых при высокотемпературных измерениях электрических характеристик. Ввиду избыточной концентрации анионных вакансий в стабилизированном диоксиде циркония при данных условиях происходит взаимодействие инжектированных электронов с анионными вакансиями с образованием *F*-центров. Данный процесс хорошо известен для ионных структур и носит название электролитического окрашивания [9].

Следовательно, в результате протекания указанных явлений приповерхностные области образцов приобретают повышенную проводимость электронного характера. Другими словами, образец приобретает вид «сэндвича» с различными значениями проводимости приповерхностных слоев и объема. При таких условиях на границах раздела слоев возникает объемный заряд, который релаксирует в переменном электрическом поле, что приводит к изложенным выше результатам. Это объяснение следует рассматривать как возможное, требующее экспериментальной проверки, что и будет сделано в ближайшее время

Предложенные гипотезы не согласуются с «антирелаксационным» смещением максимума диэлектрической проницаемости с ростом частоты, как это представлено на рис. 1. Можно предположить, что наблюдаемые максимумы ε при разных частотах являются не результатом релаксационного смещения, а имеют различную природу, связанную с фазовыми переходами. Однако, для окончательного решения вопроса о механизме обнаруженного явления необходимы дополнительные исследования.

Заключение

Выполнены измерения электрических свойств корундо-циркониевой керамики в широком интервале температур. Для керамических составов с преобладанием диоксида циркония обнаружен новый эффект – максимум диэлектрической проницаемости порядка 10^6 в интервале температур 800...1200 K. С изменением частоты температурный максимум диэлектрической проницаемости смещается в сторону, противоположную законам диэлектрической релаксации. Данный эффект рассмотрен с позиций гипотез сегнетоэлектрического эффекта и интенсивной структурной поляризации при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А. Кинетика спекания алюмооксидной керамики с добавками эвтектического состава // Стекло и керамика. – 2000. – № 1. – С. 22–34.
2. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологическая керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.
3. Суворов С.А., Туркин И.А., Принцев Л.В., Смирнов А.В. Микроволновый синтез порошков из оксида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 9–13.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
5. Черненко В.П. Электрофизические и разрядные характеристики пиронитрида бора: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1984. – 176 с.
6. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. – М.: Энергия, 1949. – 650 с.
7. Корицкий Ю.В. Основы физики диэлектриков. – М.: Энергия, 1979. – 248 с.
8. Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладик. – М.: Мир, 1978. – 555 с.
9. Койков С.Н., Цыкин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. – Л.: Энергия, 1968. – 186 с.